

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Juni 2004 (03.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/046220 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 18/81, C09D 175/16, C08G 71/04

(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratingen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011895

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Oktober 2003 (27.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 53 289.3 15. November 2002 (15.11.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1, 48165 Münster (DE).

(72) Erfinder; und

Veröffentlicht:

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MEISENBURG, Uwe [DE/DE]; Kardinal-Gahlen-Str. 42, 47051 Duisburg (DE). RINK, Heinz-Peter [DE/DE]; Lohöfenerweg 44, 48153 Münster (DE). COUTURIER, Daniel [FR/FR]; 6 les Pierrois, F-59152 Gruson (FR). COUTURIER-VERLHAC, Isabelle [FR/FR]; 50 rue de Paris, F-59800 Lille (FR).

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COMPOUNDS WHICH CAN BE ACTIVATED BY ACTINIC RADIATION AND CONTAIN URETHANE GROUPS, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND USE OF THE SAME

(54) Bezeichnung: MIT AKTINISCHER STRAHLUNG AKTIVIERBARE, URETHANGRUPPENHALTIGE VERBINDUNGEN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to compounds of general formula (I) $X[N(R)-C(O)-O-C(R1R2)-C(R3R4)-Y-Z]_n$ (I), which can be activated by actinic radiation and contain at least one urethane group. In said formula (I), the index and the variables have the following designations: n is a whole number between 1 and 5; X represents an at least n-bonded, substituted and unsubstituted, organic radical; R represents a hydrogen atom or a single-bonded, substituted and unsubstituted, organic radical; R1, R2, R3 and R4 independently represent a hydrogen atom, a halogen atom and a single-bonded, substituted and unsubstituted, organic radical, where at least two radicals can be cyclically coupled; Y represents a double-bonded, coupling functional group containing at least one oxygen atom; and Z represents an organic radical containing at least one group which can be activated by means of actinic radiation; provided that, at least when n = 1, the radical R and/or the radical X are substituted by at least one substituent of general formula (II) $Z-Y$ (II) wherein the variables Z and Y have the abovementioned designation. The invention also relates to a method for producing said compounds and to the use of the same.

(57) Zusammenfassung: Mit aktinischer Strahlung aktivierbare, mindestens eine Urethangruppe enthaltende Verbindungen der allgemeinen Formel (I): $X[N(R)-C(O)-O-C(R1R2)-C(R3R4)-Y-Z]_n$ (I), worin der Index und die Variablen die folgende Bedeutung haben: n ganze Zahl von 1 bis 5; X mindestens n-bindiger, substituierter und unsubstituierter, organischer Rest; R Wasserstoffatom oder einbindiger, substituierter und unsubstituierter, organischer Rest; R1, R2, R3 und R4 unabhängig voneinander Wasserstoffatom, Halogenatom und einbindiger, substituierter und unsubstituierter, organischer Rest, wobei mindestens zwei Reste cyclisch miteinander verknüpft sein können; Y zweibindige, verknüpfende, mindestens ein Sauerstoffatom enthaltende, funktionelle Gruppe; und Z organischer Rest, enthaltend mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe; mit der Massgabe, dass zumindest für n = 1 der Rest R und/oder der Rest X mit mindestens einem Substituenten der allgemeinen Formel (II): $Z-Y$ (II), worin die Variablen Z und Y die vorstehend angegebene Bedeutung haben, substituiert ist oder sind; Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

WO 2004/046220 A1

Mit aktinischer Strahlung aktivierbare, urethangruppenhaltige Verbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, mit aktinischer Strahlung
5 aktivierbare, urethangruppenhaltige Verbindungen. Außerdem betrifft die
vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung von mit
aktinischer Strahlung aktivierbaren, urethangruppenhaltigen
Verbindungen. Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die
Verwendung der neuen, mit aktinischer Strahlung aktivierbaren,
10 urethangruppenhaltigen Verbindungen sowie der nach dem neuen
Verfahren hergestellten, mit aktinischer Strahlung aktivierbaren,
urethangruppenhaltigen Verbindungen als mit aktinischer Strahlung
härtbare Massen und zur Herstellung von mit aktinischer Strahlung
und/oder thermisch härtbaren Massen. Nicht zuletzt betrifft die vorliegende
15 Erfindung die Verwendung der neuen härtbaren Massen zur Herstellung
von Formteilen und Folien oder als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und
Dichtungsmassen zur Herstellung von Beschichtungen, Lackierungen,
Klebschichten und Dichtungen.

20 Mit aktinischer Strahlung aktivierbare, urethangruppenhaltige
Verbindungen, wie hexafunktionelle Urethanacrylate, sind seit langem
bekannt (vgl. beispielsweise die deutsche Patentanmeldung DE 198 18
735 A 1, Spalte 7, Zeilen 1 bis 35) und beispielsweise unter der Marke
Ebecryl® 1290 der Firma UCB Chemie im Handel erhältlich. Es sind
25 technologisch wertvolle Bestandteile von mit UV-Strahlung oder
Elektronenstrahlung härtbaren Massen. Aufgrund ihres vergleichsweise
niedrigen Molekulargewichts werden sie auch als Reaktivverdünner
bezeichnet (vgl. Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme
Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 491, »Reaktivverdünner«).
30 Üblicherweise werden sie durch die Umsetzung von Polyisocyanaten mit
Hydroxyalkylacrylaten hergestellt. Abgesehen von den

sicherheitstechnischen Problemen, die aus der Toxizität der Polyisocyanate resultieren, kann es bei der Herstellung zu Nebenreaktionen der Polyisocyanate unter Bildung von Allophanat-, Uretdion- oder Harnstoffgruppen kommen.

5

Es besteht daher ein Bedarf an mit UV-Strahlung oder Elektronenstrahlung härtbaren, urethangruppenhaltigen Verbindungen, die dasselbe vorteilhafte technologische Eigenschaftsniveau wie die bisher bekannten Urethanacrylate aufweisen oder dieses Niveau übertreffen und
10 die sich ohne die Verwendung von Polyisocyanaten herstellen lassen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, es diesen Bedarf zu decken und neue, mit aktinischer Strahlung härtbare, urethangruppenhaltige Verbindungen bereitzustellen, die zumindest dasselbe vorteilhafte
15 Eigenschaftsniveau aufweisen, wie die bisher bekannten Urethanacrylate oder dieses sogar übertreffen und die sich in einfacher Weise und zuverlässig reproduzierbar ohne die Verwendung von Polyisocyanaten herstellen lassen.

20 Die neuen, mit aktinischer Strahlung härtbaren, urethangruppenhaltigen Verbindungen sollen insbesondere als mit aktinischer Strahlung härtbare Massen oder zur Herstellung von mit aktinischer Strahlung und/oder thermisch härtbaren Massen geeignet sein.

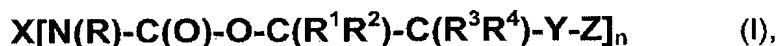
25 Die neuen, mit aktinischer Strahlung und/oder thermisch härtbaren Massen sollen hohe Festkörpergehalte von bis zu 100 Gew.% aufweisen und dabei bei Ausschluss von aktinischer Strahlung lagerstabil und leicht zu verarbeiten, insbesondere zu applizieren, sein. Desweiteren sollen sie sich mit Hilfe der üblichen bekannten Methoden zur Härtung mit
30 aktinischer Strahlung und/oder thermischen Härtung rasch aushärten lassen, sodass sie sich insbesondere für die Herstellung von Formteilen

und Folien und als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen für die Herstellung von Beschichtungen, Lackierungen, Klebstoffen und Dichtungen eignen.

- 5 Die neuen Formteilen, Folien, Beschichtungen, Lackierungen, Klebschichten und Dichtungen sollen ein besonders gutes anwendungstechnisches Eigenschaftsprofil aufweisen und auf so technologisch anspruchsvollen Gebieten wie dem Verpacken, dem Umhüllen, der schützenden und/oder dekorierenden Beschichtung oder
 10 Lackierung, dem Verkleben und dem Abdichten von Kraftfahrzeugen, Flugzeugen, Schienenfahrzeugen, Schiffen, Bauwerken, Möbeln, Fenstern und Türen oder Teilen hiervon, industriellen Kleinteilen, Coils, Container, Emballagen, weißer Ware, Folien, optischen Bauteilen, elektrotechnischen Bauteilen, mechanischen Bauteilen sowie Glashohlkörpern anwendbar
 15 sein.

Demgemäß wurden die neuen mit aktinischer Strahlung aktivierbaren, mindestens eine Urethangruppe enthaltenden Verbindungen der allgemeinen Formel I gefunden:

20



worin der Index und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

- 25 n ganze Zahl von 1 bis 5;
- X mindestens n-bindiger, substituierter und unsubstituierter, organischer Rest;
- 30 R Wasserstoffatom oder einbindiger, substituierter und unsubstituierter, organischer Rest;

- R¹, R²,
R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoffatom, Halogenatom
und einbindiger, substituierter und unsubstituierter,
5 organischer Rest, wobei mindestens zwei Reste zyklisch
miteinander verknüpft sein können;
- Y zweibindige, verknüpfende, mindestens ein Sauerstoffatom
enthaltende, funktionelle Gruppe; und
- 10 Z organischer Rest, enthaltend mindestens eine mit aktinischer
Strahlung aktivierbare Gruppe;

mit der Maßgabe, dass zumindest für n = 1 der Rest R und/oder der Rest
15 X mit mindestens einem Substituenten der allgemeinen Formel II:



worin die Variablen Z und Y die vorstehend angegebene Bedeutung
20 haben, substituiert ist oder sind.

Im Folgenden werden die neuen, mit aktinischer Strahlung härtbaren,
mindestens eine Urethangruppe enthaltenden Verbindungen als
»erfindungsgemäße Verbindungen« bezeichnet.

25

Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung von mit aktinischer
Strahlung aktivierbaren, mindestens eine Urethangruppe enthaltenden
Verbindungen gefunden, bei dem man

- 30 (1) mindestens eine mindestens eine Urethangruppe enthaltende
Verbindung der allgemeinen Formel IV:



5 worin der Index n und die Variablen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die
vorstehend angegebene Bedeutung haben und die Variable X^1 für
einen n -bindigen und die Variable R^5 für einen einbindigen,
hydroxylgruppenhaltigen und hydroxylgruppenfreien, substituierten,
wobei Substituenten der allgemeinen Formel II ausgenommen sind,
und unsubstituierten, organischen Rest stehen; mit der Maßgabe,
10 dass zumindest für $n = 1$ der Rest X^1 und/oder der Rest R^5
mindestens eine Hydroxylgruppe enthält oder enthalten; mit

(2) mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel V:



worin die Variable Z die vorstehend angegebene Bedeutung hat
und die Variable Y^1 für eine reaktive funktionelle Gruppe steht, die
mit der Hydroxylgruppe oder den Hydroxylgruppen der
20 Verbindungen der allgemeinen Formel IV mindestens eine Gruppe
 Y bildet;

im Äquivalentverhältnis $Y^1 : OH \geq 1,0$ umgesetzt.

25 Im Folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung von mit aktinischer
Strahlung aktivierbaren, mindestens eine Urethangruppe enthaltenden
Verbindungen als »erfindungsgemäßes Verfahren« bezeichnet.

Weitere Erfindungsgegenstände gehen aus der Beschreibung hervor.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter aktinischer Strahlung elektromagnetische Strahlung, wie nahes Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung, Röntgenstrahlung und Gammastrahlung, insbesondere UV-Strahlung, und Korpuskularstrahlung, wie Elektronenstrahlung, Protonenstrahlung, Alphastrahlung und Neutronenstrahlung, insbesondere Elektronenstrahlung, verstanden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeichnen sich durch die folgenden strukturellen Merkmale aus.

10

In der allgemeinen Formel I steht der Index n für eine ganze Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 und insbesondere 1 und 2.

Die Variable X der allgemeinen Formel I steht für einen mindestens n-bindigen, vorzugsweise mindestens ein- oder zweibindigen und insbesondere ein- oder zweibindigen, organischen Rest.

Geeignete einbindige, organische Reste X enthalten Alkyl-, Cycloalkyl- und/oder Arylgruppen, insbesondere Alkyl- und/oder Cycloalkylgruppen, oder sie bestehen aus diesen Gruppen.

Die Alkyl-, Cycloalkyl- und/oder Arylgruppen X können

- Heteroatome, wie Sauerstoffatome, Stickstoffatome, Schwefelatome und/oder Phosphoratome, insbesondere Sauerstoffatome, sowie
- funktionelle Gruppen, die diese Heteroatome enthalten, wie Ether-, Thioether-, Carbonsäureester-, Thiocarbonsäureester-, Carbonat-, Thiocarbonat-, Phosphorsäureester-, Thiophosphorsäureester-, Phosphonsäureester-, Thiophosphonsäureester-, Phosphit-,

Thiophosphit-, Sulfonsäureester-, Amid-, Amin-, Thioamid-,
Phosphorsäureamid-, Thiophosphorsäureamid-,
Phosphonsäureamid-, Thiophosphonsäureamid-, Sulfonsäureamid-,
Imid-, Hydrazid-, Harnstoff-, Thioharnstoff-, Carbonyl-,
5 Thiocarbonyl-, Sulfon- oder Sulfoxidgruppen, insbesondere Ether-
und/oder Carbonsäureestergruppen,

enthalten. Besonders bevorzugt werden Alkylgruppen, Cycloalkylgruppen
und Alkylcycloalkylgruppen X verwendet, die frei von den genannten
10 Heteroatomen und den genannten funktionellen Gruppen sind.

Beispiele besonders gut geeigneter einbindiger, organischer Reste X sind
verzweigte und unverzweigte, vorzugsweise unverzweigte, Alkylgruppen X
mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl,
15 Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tertiär-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl,
Isooctyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl,
Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl und Eicosanyl;
Cycloalkylgruppen X mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere
Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cycloctyl, Cyclononyl,
20 Cyclodecyl, Norbornyl, Adamantyl, Camphanyl, p-Menthanyl und
Tricyclodecyl; und Alkylcycloalkylgruppen X, insbesondere
Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexyl-eth-1-yl und 3-Cyclohexyl-prop-1-yl.
Insbesondere wird Ethyl verwendet.

25 Geeignete zweibindige, organische Reste X enthalten Alkandiyl-,
Cycloalkandiyl- und/oder Arylengruppen, insbesondere Alkandiyl-
und/oder Cycloalkandiylgruppen, oder sie bestehen aus diesen Gruppen.

Die Alkandiyl-, Cycloalkandiyl- und/oder Arylengruppen X können

- Heteroatome, wie Sauerstoffatome, Stickstoffatome, Schwefelatome und/oder Phosphoratome, insbesondere Sauerstoffatome, sowie
- 5 - funktionelle Gruppen, die diese Heteroatome enthalten, wie Ether-, Thioether-, Carbonsäureester-, Thiocarbonsäureester-, Carbonat-, Thiocarbonat-, Phosphorsäureester-, Thiophosphorsäureester-, Phosphonsäureester-, Thiophosphonsäureester-, Phosphit-, Thiophosphit-, Sulfonsäureester-, Amid-, Amin-, Thioamid-,
10 Phosphorsäureamid-, Thiophosphorsäureamid-, Phosphonsäureamid-, Thiophosphonsäureamid-, Sulfonsäureamid-, Imid-, Hydrazid-, Harnstoff-, Thioharnstoff-, Carbonyl-, Thiocarbonyl-, Sulfon- oder Sulfoxidgruppen, insbesondere Ether- und/oder Carbonsäureestergruppen,
- 15 enthalten. Besonders bevorzugt werden Alkandiyl-, Cycloalkandiyl- und Alkancycloalkandiylgruppen X verwendet, die frei von den genannten Heteroatomen und den genannten funktionellen Gruppen sind.
- 20 Beispiele besonders gut geeigneter zweibindiger, organischer Reste X sind verzweigte und unverzweigte, vorzugsweise unverzweigte, Alkandiylgruppen X mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methylen, Ethylen, Trimethylen, Tetramethylen, Pentamethylen, Hexamethylen, Heptamethylen, Octamethylen, Nonamethylen, Decan-
25 1,10-diyl, Undecan-1,11-diyl, Dodecan-1,12-diyl, Tridecan-1,13-diyl, Tetradecan-1,14-diyl, Pentadecan-1,15-diyl, Hexadecan-1,16-diyl, Heptadecan-1,17-diyl, Octadecan-1,18-diyl, Nonadecan-1,19-diyl und Eicosan-1,20-diyl; sowie Cycloalkandialkylgruppen X, insbesondere 1,2-, 1,3- und 1,4-Cyclohexandimethyl.

In der allgemeinen Formel I steht die Variable R für ein Wasserstoffatom oder einen einbindigen, substituierten oder unsubstituierten, organischen Rest. Beispiele geeigneter organischer Reste R sind die vorstehend beschriebenen einbindigen, substituierten und unsubstituierten, organischen Reste X.

In der allgemeinen Formel I stehen die Variablen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoffatome, Halogenatome, besondere Fluoratome, Chloratome und Bromatome, und einbindige, substituierte und unsubstituierte, organische Reste, wobei mindestens zwei Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 cyclisch miteinander verknüpft sein können. Beispiele geeigneter, einbindiger, substituierten oder unsubstituierten, organischer Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 sind die vorstehend beschriebenen einbindigen, substituierten und unsubstituierten organischen Reste X.

Besonders bevorzugt werden Wasserstoffatome verwendet.

In der allgemeinen Formel I steht die Variable Y für eine zweibindige, verküpfende, mindestens ein Sauerstoffatom enthaltende, funktionelle Gruppe. Beispiele geeigneter zweibindiger, verküpfender, mindestens ein Sauerstoffatom enthaltender, funktioneller Gruppen sind Ether-, Carbonsäureester-, Carbonat-, Phosphorsäureester-, Phosphonsäureester-, Phosphitester- und Sulfonsäureestergruppen, insbesondere Carbonsäureestergruppen.

In der allgemeinen Formel I steht die Variable Z für einen organischen Rest, enthaltend mindestens eine, insbesondere eine, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe.

Die mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen enthalten eine, insbesondere eine, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung. Hierunter wird eine Bindung verstanden, die bei Bestrahlen mit aktinischer

Strahlung reaktiv wird und mit anderen aktivierten Bindungen ihrer Art Polymerisationsreaktionen und/oder Vernetzungsreaktionen eingeht, die nach radikalischen und/oder ionischen Mechanismen ablaufen. Beispiele geeigneter Bindungen sind Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder
 5 Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder - Doppelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindungen. Von diesen sind die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen und - Dreifachbindungen vorteilhaft und werden deshalb bevorzugt
 10 verwendet. Besonders vorteilhaft sind die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, weswegen sie besonders bevorzugt verwendet werden. Der Kürze halber werden sie im Folgenden als „Doppelbindungen“ bezeichnet.

15 Vorzugsweise fallen die Reste Z unter die allgemeine Formel III:



20

In der allgemeinen Formel III haben die Variablen R^1 , R^2 und R^3 die vorstehend angegebene Bedeutung, und die Variable $B-$ steht für eine Einfachbindung zwischen dem Kohlenstoffatom der Doppelbindungen und einer der vorstehend beschriebenen, zweibindigen, verküpfenden,
 25 funktionelle Gruppe Y oder für einen der vorstehend beschriebenen, zweibindigen, substituierten und unsubstituierten, verküpfenden, organischen Rest X.

Beispiele gut geeigneter Reste Z der allgemeinen Formel III sind Vinyl-, 1-
 30 Methylvinyl-, 1-Ethylvinyl-, Propen-1-yl, Styryl-, Cyclohexenyl-,

Endomethylencyclohexyl-, Norbornenyl- und Dicyclopentadienylgruppen, insbesondere Vinylgruppen.

Demnach handelt es sich bei den besonders bevorzugten, mit aktinischer
5 Strahlung aktivierbaren Gruppen Z um (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-,
Crotonat-, Cinnamat-, Cyclohexencarboxylat-,
Endomethylencyclohexancarboxylat-, Norbornencarboxylat- und
Dicyclopentadiencarboxylatgruppen, insbesondere aber
(Meth)Acrylatgruppen, speziell Acrylatgruppen.

10

Die organischen Reste X, R, R¹, R², R³ und R⁴ sind substituiert oder unsubstituiert.

Als Substituenten kommen alle üblichen und bekannten Gruppen und
15 Atome in Betracht, wie sie üblicherweise in der organischen Chemie
eingesetzt werden. Voraussetzung ist, dass diese Gruppen und Atome die
erfindungsgemäß bezweckte Härtung der erfindungsgemäßen
Verbindungen nicht inhibieren, zu früh in Gang setzen und/oder zu
unerwünschten Nebenprodukten führen. Beispiele geeigneter Atome sind
20 Fluoratome oder Chloratome. Beispiele geeigneter Gruppen sind
Nitrilgruppen, Nitrogruppen, Alkoxygruppen, Cycloalkoxygruppen, oder
Aryloxygruppen oder die Substituenten der allgemeinen Formel II:



25

In der allgemeinen Formel II haben die Variablen Y und Z die vorstehend angegebene Bedeutung.

Ist in der allgemeinen Formel I der Index $n = 1$, ist oder sind der Rest R
30 und/oder der Rest X mit mindestens einem, insbesondere einem,
Substituenten der allgemeinen Formel II substituiert.

Beispiele für die vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen sind

- 5 I-1 N-(2-Acryloyloxyethyl)-2'-acryloyloxyethylcarbamate,
I-2 N-(2-Acryloyloxyethyl)-3'-acryloyloxypropylcarbamate,
I-3 N-(2-Acryloyloxyethyl)-4'-acryloyloxybutylcarbamate,
10 I-4 1,2-Bis(N-2-acryloyloxyethyl-oxycarbonylamino)-ethan,
I-5 1,3-Bis(N-2-acryloyloxyethyl-oxycarbonylamino)-propan,
15 I-6 1,6-Bis(N-2-acryloyloxyethyl-oxycarbonylamino)-hexan,
I-7 1,3-Bis(N-2-acryloyloxyethyl-oxycarbonylaminomethyl)-cyclohexan
und
20 I-8 N,N-Bis(2-acryloyloxyethyl)-2'-acryloyloxyethylcarbamate.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können mit Hilfe üblicher und bekannter Verfahren der präparativen organischen Chemie hergestellt werden. Vorzugsweise werden sie mit Hilfe des erfindungsgemäßen
25 Verfahrens gewonnen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird mindestens eine, insbesondere eine, mindestens eine Urethangruppe, insbesondere eine Urethangruppe oder zwei Urethangruppen, enthaltende Verbindung der
30 allgemeinen Formel IV:



mit mindestens einer, insbesondere einer, Verbindung der allgemeinen Formel V

5



im Äquivalentverhältnis $Y^1 : OH \geq 1,0$, vorzugsweise $\geq 1,1$, bevorzugt $\geq 1,2$, besonders bevorzugt $\geq 1,3$ und insbesondere $\geq 1,4$ umgesetzt.

10

In der allgemeinen Formel I haben der Index n und die Variablen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die vorstehend angegebene Bedeutung. Die Variable X^1 steht für einen n-bindigen und die Variable R^5 steht für einen einbindigen, hydroxylgruppenhaltigen und hydroxylgruppenfreien, substituierten, wobei Substituenten der allgemeinen Formel II ausgenommen sind, und unsubstituierten, organischen Rest mit der Maßgabe, dass zumindest für $n = 1$ der Rest X^1 und/oder der Rest R^5 mindestens eine, insbesondere eine, Hydroxylgruppe enthält oder enthalten.

20 Beispiele geeigneter n-bindiger Reste X^1 sind die vorstehend beschriebenen n-bindigen, substituierten, wobei Substituenten der allgemeinen Formel II ausgenommen sind, und unsubstituierten, organischen Reste X.

25 Beispiele geeigneter einbindiger Reste R^5 sind die vorstehend beschriebenen einbindigen, substituierten, wobei Substituenten der allgemeinen Formel II ausgenommen sind, und unsubstituierten, organischen Reste X.

30 Beispiele geeigneter Verbindungen der allgemeinen Formel IV sind

- IV-1 N-(2-Hydroxyethyl)-2'-hydroxyethylcarbamate,
- IV-2 N-(3-Hydroxypropyl)-2'-hydroxyethylcarbamate,
- 5 IV-3 N-(4-Hydroxybutyl)-2'-hydroxyethylcarbamate,
- IV-4 1,2-Bis(N-2-hydroxyethyl-oxycarbonylamino)-ethane,
- IV-5 1,3-Bis(N-2-hydroxyethyl-oxycarbonylamino)-propane,
- 10 IV-6 1,6-Bis(N-2-hydroxyethyl-oxycarbonylamino)-hexane,
- IV-7 1,3-Bis(N-2-hydroxyethyl-oxycarbonylamino)-cyclohexane und
- 15 IV-8 N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-2'-hydroxyethylcarbamate.

Insbesondere wird die Verbindung IV-1 zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindung I-1, die Verbindung IV-2 zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindung I-2, die Verbindung IV-3 zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindung I-3, die Verbindung IV-4 zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindung I-4, die Verbindung IV-5 zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindung I-5, die Verbindung IV-6 zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindung I-6, die Verbindung IV-7 zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindung I-7 und die Verbindung IV-8 zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindung I-8 verwendet.

20

25

Die Verbindungen der allgemeinen Formel IV können mit Hilfe der üblichen und bekannten Verfahren der niedermolekularen organischen Chemie hergestellt werden. Vorzugsweise werden sie durch Umsetzung

30

- (1) mindestens eines 1,3-Dioxolan-2-ons der allgemeinen Formel VI:

(IV),

5

worin die Variablen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die vorstehend angegebene Bedeutung haben; mit

- 10 (2) mindestens einer mindestens eine, insbesondere eine oder zwei, primäre und/oder sekundäre Aminogruppe(n) enthaltenden Verbindung der allgemeinen Formel VII:



15

worin der Index und die Variablen X^1 und R^5 die vorstehend angegebene Bedeutung haben,

- im Äquivalentverhältnis Aminogruppe : Carbonatgruppe = 0,8 bis 1,2,
20 vorzugsweise 0,9 bis 1,1 und insbesondere 0,95 bis 1,05 hergestellt.

Ein Beispiel einer geeigneten Verbindungen der allgemeinen Formel VI ist 1,3-Dioxolan-2-on.

- 25 Beispiele geeigneter Verbindungen der allgemeinen Formel VII sind Ethanolamin, Propanolamin, Ethylen-1,2-diamin, Propylen-1,3-diamin, Tetramethylen-1,4-diamin, Hexamethylen-1,6-diamin, 1,3-Bis(aminomethyl)cyclohexan und Diethanolamin.

- 30 Methodisch bietet die Umsetzung keine Besonderheiten, sondern wird mit Hilfe der üblichen und bekannten Verfahren und Vorrichtungen der

präparativen organischen Chemie diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt.

In der allgemeinen Formel V hat die Variable Z die vorstehend
5 angegebene Bedeutung. Die Variable Y^1 steht für eine reaktive funktionelle Gruppe, die mit der Hydroxylgruppe oder den Hydroxylgruppen der Verbindungen der allgemeinen Formel IV mindestens eine der vorstehend beschriebenen, zweibindigen, verknüpfenden, mindestens ein Sauerstoffatom enthaltenden, funktionellen
10 Gruppen Y bildet.

Vorzugsweise werden die reaktive funktionellen Gruppen Y^1 aus der Gruppe, bestehend aus Halogenatomen, Carbonsäure-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Phosphonsäure- und Phosphorigsäuregruppen;
15 Carbonsäurehalogenid-, Sulfonsäurehalogenid-, Phosphorsäurehalogenid-, Phosphonsäurehalogenid-, Phosphorigsäurehalogenidgruppen; Carbonsäureanhydrid-, Sulfonsäure-, Phosphorsäureanhydrid-, Phosphonsäureanhydrid- und Phosphorigsäureanhydridgruppen; Carbonsäureester-, Sulfonsäureester-, Phosphorsäureester-,
20 Phosphonsäureester- und Phosphorigsäureestergruppen; sowie Epoxid-, N-Methylol- und N-Methylolethergruppen, vorzugsweise Carbonsäure-, Carbonsäureanhydrid-, Carbonsäurehalogenid-, insbesondere Carbonsäurehalogenid-, und Carbonsäureestergruppen, insbesondere Methyl- und Ethylestergruppen, ausgewählt.

25 Beispiele gut geeigneter Verbindungen der allgemeinen Formel V sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Zimtsäure, Cyclohexencarbonsäure, Endomethylencyclohexancarbonsäure, Norbornencarbonsäure und Dicyclopentadiencarbonsäure, insbesondere
30 Acrylsäure, deren Anhydride Halogenide, insbesondere Chloride, und

Ester, insbesondere Methyl- und Ethylester. Besonders bevorzugt werden Methylacrylat und Acrylsäurechlorid verwendet.

Die Umsetzung der Verbindungen der allgemeinen Formel IV mit den
5 Verbindungen der allgemeinen Formel V bietet ebenfalls keine
methodischen Besonderheiten, sondern wird mit Hilfe der üblichen und
bekannten Verfahren und Vorrichtungen der präparativen organischen
Chemie, insbesondere der Verfahren und Vorrichtungen zur Veresterung
hydroxylgruppenhaltiger Verbindungen diskontinuierlich oder kontinuierlich
10 durchgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren liefert die erfindungsgemäßen
Verbindungen sicher und zuverlässig in besonders hohen Ausbeuten,
ohne dass hierbei die Verwendung von Polyisocyanaten notwendig ist.

15

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können mit großem Vorteil für alle
Verwendungszwecke von üblichen und bekannten Verbindungen, die mit
aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen, insbesondere Acrylatgruppen,
enthalten, eingesetzt werden. Dabei können sie die bekannten
20 Verbindungen in vollem Umfang ersetzen.

Insbesondere werden sie als mit aktinischer Strahlung, thermisch oder
thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Massen oder zur
Herstellung von mit aktinischer Strahlung, thermisch oder thermisch und
25 mit aktinischer Strahlung härtbaren Massen verwendet. Im folgenden
werden sie zusammenfassend als »erfindungsgemäße Massen«
bezeichnet.

Vorzugsweise dienen die erfindungsgemäßen Massen als
30 Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen für die Herstellung

von Beschichtungen, Lackierungen, Klebschichten und Dichtungen sowie für die Herstellung von Formteilen und freitragenden Folien.

Die erfindungsgemäßen Massen können alle üblichen und bekannten Bestandteile mit aktinischer Strahlung härtpbarer Massen enthalten, wie zusätzliche strahlenhärtbare Bindemittel, strahlenhärtbare Reaktivverdünner und Photoinitiatoren. Darüber hinaus können sie übliche und bekannte Hilfs- und Zusatzstoffe, wie Lichtschutzmittel, Haftvermittler (Tackifier), Slipadditive, Verlaufmittel, Polymerisationsinhibitoren, Mattierungsmittel, Nanopartikel und filmbildende Hilfsmittel, enthalten.

Beispiele geeigneter, üblicher und bekannter Bestandteile mit aktinischer Strahlung härtpbarer Massen sind beispielsweise aus dem deutschen Patent DE 197 09 467 C 1, Seite 4, Zeile 30, bis Seite 6, Zeile 30, oder der deutschen Patentanmeldung DE 199 47 523 A 1 bekannt.

Ist die erfindungsgemäße Masse auch noch thermisch härtpbar, d. h. Dual-Cure-härtpbar, enthält sie vorzugsweise noch übliche und bekannte thermisch härtende Bindemittel und Vernetzungsmittel, die zusätzlich noch mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen enthalten können, und/oder thermisch härtende Reaktivverdünner, sowie dies beispielsweise in den deutschen Patentanmeldungen DE 198 187 735 A 1 und DE 199 20 799 A 1 oder der europäischen Patentanmeldung EP 0 928 800 A 1 beschrieben wird.

Nach Zugabe von üblichen und bekannten, thermisch aktivierbaren Initiatoren, wie Peroxide, Azoverbindungen und C-C-labile Verbindungen, können die erfindungsgemäßen Massen auch rein thermisch gehärtet werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Massen erfolgt vorzugsweise durch Vermischen der vorstehend beschriebenen Bestandteile in geeigneten Mischaggregaten wie Rührkessel, Rührwerksmühlen, Extruder, Knetzer, Ultraturrax, In-line-Dissolver, statische Mischer, Mikromischer, Zahnkranzdispergatoren, Druckentspannungsdüsen und/oder Microfluidizer. Vorzugsweise wird hierbei unter Ausschluss von Licht einer Wellenlänge $\lambda < 550$ nm oder unter völligem Ausschluss von Licht gearbeitet, um eine vorzeitige Vernetzung der erfindungsgemäßen Massen zu verhindern.

10

Die erfindungsgemäße Massen können in den unterschiedlichsten Formen vorliegen. So sind sie konventionelle, organische Lösemittel enthaltende Massen, wässrige Massen, im wesentlichen oder völlig lösemittel- und wasserfreie flüssige Massen (100%-Systeme), im wesentlichen oder völlig lösemittel- und wasserfreie feste Pulver oder im wesentlichen oder völlig lösemittelfreie Pulversuspensionen (Pulverslurries). Außerdem können sie Einkomponentensysteme, in denen die Bindemittel und die Vernetzungsmittel nebeneinander vorliegen, oder Zwei- oder Mehrkomponentensysteme, in denen die Bindemittel und die Vernetzungsmittel bis kurz vor der Applikation getrennt voneinander vorliegen, sein.

20

Die erfindungsgemäßen Massen dienen der Herstellung gehärteter Massen, insbesondere von Beschichtungen, Lackierungen, Formteilen und frei tragenden Folien.

25

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formteile und Folien werden die erfindungsgemäßen Massen auf übliche und bekannte temporäre oder permanente Substrate appliziert. Vorzugsweise werden für die Herstellung der erfindungsgemäßen Folien und Formteile übliche und bekannte temporäre Substrate verwendet, wie Metall- und Kunststoffbänder oder

30

Hohlkörper aus Metall, Glas, Kunststoff, Holz oder Keramik, die leicht entfernt werden können, ohne dass die erfindungsgemäßen Folien und Formteile beschädigt werden.

- 5 Werden die erfindungsgemäßen Massen für die Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen verwendet, werden permanente Substrate eingesetzt, wie Flugzeuge, Schiffe, Schienenfahrzeugen, Kraftfahrzeuge und Teile hiervon, Bauwerke im Innen- und Außenbereich und Teile hiervon, Türen, Fenster, Möbel,
- 10 Glashohlkörper, Coils, Container, Emballagen, industrielle Kleinteile, optische Bauteile, elektrotechnische Bauteile, mechanische Bauteile und Bauteile für weiße Ware. Die erfindungsgemäßen Folien und Formteile können ebenfalls als Substrate dienen.
- 15 Methodisch weist die Applikation der flüssigen erfindungsgemäßen Massen keine Besonderheiten auf, sondern kann durch alle üblichen und bekannten Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Sprühen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen, Träufeln oder Walzen erfolgen.
- 20 Auch die Applikation der pulverförmigen erfindungsgemäßen Masse weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt beispielsweise nach den üblichen und bekannten Wirbelschichtverfahren, wie sie beispielsweise aus den Firmenschriften von BASF Coatings AG, »Pulverlacke für industrielle Anwendungen«, Januar 2000, oder »Coatings
- 25 Partner, Pulverlack Spezial«, 1/2000, oder Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 187 und 188, »Elektrostatisches Pulversprühen«, »Elektrostatisches Sprühen« und »Elektrostatisches Wirbelbadverfahren«, bekannt sind.

Bei der Applikation empfiehlt es sich, unter Ausschluss von aktinischer Strahlung zu arbeiten, um eine vorzeitige Vernetzung der erfindungsgemäßen Masse zu vermeiden.

- 5 Vorzugsweise werden die applizierten erfindungsgemäßen Massen mit UV-Strahlung gehärtet. Bevorzugt wird bei der Bestrahlung eine Strahlendosis von 100 bis 6.000, vorzugsweise 200 bis 3.000, bevorzugt 300 bis 2.000 und besonders bevorzugt 500 bis 1.800 mJcm⁻² eingesetzt, wobei der Bereich < 1.700 mJcm⁻² ganz besonders bevorzugt ist.

10

Dabei kann die Strahlenintensität breit variieren. Sie richtet sich insbesondere nach der Strahlendosis einerseits und der Bestrahlungsdauer andererseits. Die Bestrahlungsdauer richtet sich bei einer vorgegebenen Strahlendosis nach der Band- oder

15 Vorschubgeschwindigkeit der Substrate in der Bestrahlungsanlage und umgekehrt.

- Als Strahlenquellen für die UV-Strahlung können alle üblichen und bekannten UV-Lampen verwendet werden. Es kommen auch Blitzlampen
- 20 in Betracht. Vorzugsweise werden als UV-Lampen Quecksilberdampflampen, bevorzugt Quecksilbernieder-, -mittel- und – hochdruckdampflampen, insbesondere Quecksilbermitteldruckdampflampen, verwendet. Besonders bevorzugt werden unmodifizierte Quecksilberdampflampen plus geeignete Filter oder
- 25 modifizierte, insbesondere dotierte, Quecksilberdampflampen verwendet.

- Bevorzugt werden galliumdotierte und/oder eisendotierte, insbesondere eisendotierte, Quecksilberdampflampen verwendet, wie sie beispielsweise
- in R. Stephen Davidson, »Exploring the Science, Technology and
- 30 Applications of U.V. and E.B. Curing«, Sita Technology Ltd., London, 1999, Chapter I, »An Overview«, Seite 16, Figure 10, oder Dipl.-Ing. Peter

Klamann, »eltosch System-Kompetenz, UV-Technik, Leitfaden für Anwender«, Seite 2, Oktober 1998, beschrieben werden.

Beispiele geeigneter Blitzlampen sind Blitzlampen der Firma VISIT.

- 5
- Der Abstand der UV-Lampen von den applizierten erfindungsgemäßen Massen kann überraschend breit variieren und daher sehr gut auf die Erfordernisse des Einzelfalls eingestellt werden. Vorzugsweise liegt der Abstand bei 2 bis 200, bevorzugt 5 bis 100, besonders bevorzugt 10 bis
- 10 50 und insbesondere 15 bis 30 cm. Deren Anordnung kann außerdem den Gegebenheiten des Substrats und der Verfahrensparameter angepasst werden. Bei kompliziert geformten Substraten, wie sie für Automobilkarosserien vorgesehen sind, können die nicht direkter Strahlung zugänglichen Bereiche (Schattenbereiche), wie Hohlräume,
- 15 Falzen und andere konstruktionsbedingte Hinterschneidungen, mit Punkt-, Kleinflächen- oder Rundumstrahlern, verbunden mit einer automatischen Bewegungseinrichtung für das Bestrahlen von Hohlräumen oder Kanten, ausgehärtet werden.
- 20 Die Bestrahlung kann unter einer sauerstoffabgereicherten Atmosphäre durchgeführt. „Sauerstoffabgereichert“ bedeutet, dass der Gehalt der Atmosphäre an Sauerstoff geringer ist als der Sauerstoffgehalt von Luft (20,95 Vol.-%). Die Atmosphäre kann im Grunde auch sauerstofffrei sein, d. h., es handelt sich um ein Inertgas. Wegen der fehlenden inhibierenden
- 25 Wirkung von Sauerstoff kann dies aber eine starke Beschleunigung der Strahlenhärtung bewirken, wodurch Inhomogenitäten und Spannungen in den erfindungsgemäßen gehärteten Massen entstehen können. Es ist daher von Vorteil, den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre nicht auf Null Vol.-% abzusenken.

Bei den applizierten, thermisch oder Dual-Cure-härtbaren, erfindungsgemäßen Massen kann die thermische Härtung beispielsweise mit Hilfe eines gasförmigen, flüssigen und/oder festen, heißen Mediums, wie heiße Luft, erhitztes Öl oder erhitzte Walzen, oder mit Hilfe von
5 Mikrowellenstrahlung, Infrarotlicht und/oder nahem Infrarotlicht (NIR) erfolgen. Vorzugsweise erfolgt das Erhitzen in einem Umluftofen oder durch Bestrahlen mit IR- und/oder NIR-Lampen. Wie bei der Härtung mit aktinischer Strahlung kann auch die thermische Härtung stufenweise erfolgen. Vorteilhafterweise erfolgt die thermische Härtung bei
10 Temperaturen von Raumtemperatur bis 200°C.

Sowohl die thermische Härtung als auch die Härtung mit aktinischer Strahlung können stufenweise durchgeführt werden. Dabei können sie hintereinander (sequenziell) oder gleichzeitig erfolgen. Erfindungsgemäß
15 ist die sequenzielle Härtung von Vorteil und wird deshalb bevorzugt verwendet. Es ist dabei von besonderem Vorteil, die thermische Härtung nach der Härtung mit aktinischer Strahlung durchzuführen.

Die resultierenden erfindungsgemäßen Folien, Formteile, Beschichtungen,
20 Klebschichten und Dichtungen eignen sich hervorragend für das Beschichten, Verkleben, Abdichten, Umhüllen und Verpacken von Flugzeugen, Schiffen, Schienenfahrzeugen, Kraftfahrzeugen und Teilen hiervon, Bauwerken im Innen- und Außenbereich und Teilen hiervon, Türen, Fenstern, Möbeln, Glashohlkörpern, Coils, Container, Emballagen,
25 industriellen Kleinteilen, wie Muttern, Schrauben, Felgen oder Radkappen, elektrotechnischen Bauteilen, wie Wickelgüter (Spulen, Statoren, Rotoren), optischen Bauteilen, mechanischen Bauteilen und Bauteilen für weiße Ware, wie Radiatoren, Haushaltsgeräte, Kühlschranksverkleidungen oder Waschmaschinenverkleidungen.

Vor allem aber werden die erfindungsgemäßen Massen als Beschichtungsstoffe, bevorzugt als Decklacke oder Klarlacke, insbesondere als Klarlacke zur Herstellung farb- und/oder effektgebender, elektrisch leitfähiger, magnetisch abschirmender oder fluoreszierender Mehrschichtlackierungen, speziell farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen, eingesetzt. Für die Herstellung der Mehrschichtlackierungen können übliche und bekannte Nass-in-nass-Verfahren und Lackaufbauten angewandt werden.

- 10 Bei den resultierenden erfindungsgemäßen Klarlackierungen handelt es sich um die äußersten Schichten der Mehrschichtlackierungen, die wesentlich den optischen Gesamteindruck (Appearance) bestimmen und die farb- und/oder effektgebenden Schichten vor mechanischer und chemischer Schädigung und Schädigung durch Strahlung schützen.
- 15 Deswegen machen sich auch Defizite in der Härte, Kratzfestigkeit, Chemikalienbeständigkeit und der Stabilität gegenüber Vergilbung bei der Klarlackierung besonders stark bemerkbar. So aber weisen die erfindungsgemäßen Klarlackierungen nur eine geringe Vergilbung auf. Sie sind hoch kratzfest und zeigen nach dem Zerkratzen nur sehr geringe
- 20 Glanzverluste. Gleichzeitig haben sie eine hohe Härte. Nicht zuletzt haben sie eine besonders hohe Chemikalienfestigkeit und haften sehr fest auf den farb- und/oder effektgebenden Schichten.

Die erfindungsgemäßen Substrate, die mit erfindungsgemäßen Beschichtungen beschichtet, mit erfindungsgemäßen Klebschichten verklebt, mit erfindungsgemäßen Dichtungen abgedichtet und/oder mit erfindungsgemäßen Folien und/oder Formteilen umhüllt oder verpackt sind, weisen daher hervorragende Dauergebrauchseigenschaften und eine besonders lange Gebrauchsdauer auf.

30

Beispiele

Herstellbeispiele 1 bis 8**Die Herstellung der Verbindungen IV-1 bis IV-8**

5

Die Herstellung der Verbindungen IV-1 bis IV-8 erfolgte nach der folgenden allgemeinen Vorschrift.

10 In einem geeigneten Rührgefäß wurden 1,3-Dioxolan-2-on und eine Verbindung der allgemeinen Formel VII bei Raumtemperatur im Äquivalentverhältnis Aminogruppe : Carbonatgruppe = 1 : 1 vermischt. Es trat eine exotherme Reaktion ein. Nach dem Abklingen der Exothermie war die Reaktion beendet. Die Verbindung IV wurde in quantitativer Ausbeute erhalten.

15

Bei den Herstellbeispielen 1 bis 8 wurden die folgenden Verbindungen der allgemeinen Formel VII eingesetzt, und es resultierten die entsprechenden Verbindungen IV-1 bis IV-8.

20 Herstellbeispiel 1:

VII-1 Ethanolamin, IV-1 N-(2-Hydroxyethyl)-2'-hydroxyethylcarbammat,

Herstellbeispiel 2:

VII-2 Propanolamin, IV-2 N-(3-Hydroxypropyl)-2'-hydroxyethylcarbammat,

25

Herstellbeispiel 3:

VII-3 Ethylen-1,2-diamin, IV-3 N-(4-Hydroxybutyl)-2'-hydroxyethylcarbammat,

30 Herstellbeispiel 4:

VII-4 Propylen-1,3-diamin, IV-4 1,2-Bis(N-2-hydroxyethyl-oxycarbonylamino)-ethan,

Herstellbeispiel 5:

5 VII-5 Tetramethylen-1,4-diamin, IV-5 1,3-Bis(N-2-hydroxyethyl-oxycarbonylamino)-propan,

Herstellbeispiel 6:

10 VII-6 Hexamethylen-1,6-diamin, IV-6 1,6-Bis(N-2-hydroxyethyl-oxycarbonylamino)-hexan,

Herstellbeispiel 7:

15 VII-7 1,3-Bis(aminomethyl)cyclohexan, IV-7 1,3-Bis(N-2-hydroxyethyl-oxycarbonylaminomethyl)-cyclohexan und

Herstellbeispiel 8:

VII-8 Diethanolamin, IV-8 N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-2'-
20 hydroxyethylcarbammat.

Beispiele 1 bis 11

Die Herstellung der Verbindungen I-1 bis I-8

25

Beispiele 1 bis 3

Die Herstellung der Verbindungen I-1, I-4 und I-7

30 Die Verbindungen I-1 (Beispiel 1), I-5 (Beispiel 2) und I-7 (Beispiel 3) wurden nach der folgenden allgemeinen Vorschrift hergestellt.

In einem geeigneten Reaktionsgefäß wurden 150 Gewichtsteile der Verbindung IV-1, IV-5 oder IV-7 mit einem molaren Überschuss, bezogen auf die in der Verbindung IV vorhandenen Hydroxylgruppen, an 5 Methylacrylat in der Gegenwart von 4 Gewichtsteilen p-Toluolsulfonsäure (Katalysator) und 8 Gewichtsteilen Hydrochinon (Stabilisator) unter Rühren am Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Azeotrop aus Methanol und Methylacrylat abdestilliert. Nach 10 Stunden wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und die Verbindungen I-1, I-5 oder I-7 mit 10 den folgenden Ausbeuten durch Vakuumdestillation isoliert:

- I-1 N-(2-Acryloyloxyethyl)-2'-acryloyloxyethylcarbammat (81%),
I-5 1,3-Bis(N-2-acryloyloxyethyl-oxycarbonylamino)-propan (71%) und
I-7 1.3-Bis(N-2-acryloyloxyethyl-oxycarbonylaminomethyl)-cyclohexan
15 (70%).

Die Verbindungen I-1, I-5 und I-7 wurden mit Hilfe der Elementaranalyse, der IR-Spektroskopie und der Kernresonanzspektroskopie charakterisiert. Die Elementaranalysen entsprachen genau den theoretischen 20 Berechnungen. Die spektroskopischen Daten stimmten hervorragend mit den Strukturen der Verbindungen I-1, I-5 und I-7 überein. Die erhaltenen Ergebnisse untermauerten, dass die Verbindungen I-1, I-5 und I-7 in einer Reinheit > 99% vorlagen. Sie waren hervorragend für die Herstellung von thermisch und mit UV-Strahlung härtbaren Dual-Cure-Klarlacken geeignet.

25

Beispiele 4 bis 11

Die Herstellung der Verbindungen I-1 bis I-8

- 30 Die Verbindungen I-1 (Beispiel 4), I-2 (Beispiel 5), I-3 (Beispiel 6), I-4 (Beispiel 7), I-5 (Beispiel 8), I-6 (Beispiel 9), I-7 (Beispiel 10) und I-8

(Beispiel 11) wurden nach der nachfolgend beschriebenen allgemeinen Vorschrift hergestellt. Dabei diente

- die Verbindung IV-1 zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindung I-
5 1,
die Verbindung IV-2 zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindung I-
2,
die Verbindung IV-3 zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindung I-
3,
10 die Verbindung IV-4 zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindung I-
4,
die Verbindung IV-5 zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindung I-
5,
die Verbindung IV-6 zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindung I-
15 6,
die Verbindung IV-7 zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindung I-
7 und die Verbindung IV-8 zur Herstellung der erfindungsgemäßen
Verbindung I-8.
- 20 Eine Verbindung IV wurde in einem geeigneten Reaktionsgefäß in
Dichlormethan gelöst unter Inertgas vorgelegt. Die Lösung wurde auf 0 °C
gekühlt und mit Trimethylamin im Äquivalentverhältnis Amingruppe :
Hydroxylgruppe = 1 : 1 versetzt. Anschließend wurde Acrylsäurechlorid im
Äquivalentverhältnis Carbonylchloridgruppe : Hydroxylgruppe = 1 : 1
25 hinzugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten wurde vom
ausgefallenen Ammoniumchlorid abfiltriert. Das Filtrat wurde mit
verdünnter wässriger Säure gewaschen, um gegebenenfalls noch
vorhandenes überschüssiges Trimethylamin zu entfernen. Anschließend
wurde das Filtrat mit Calciumcarbonat behandelt, um Säurespuren zu
30 entfernen, und das Dichlormethan wurde abdestilliert. Die Verbindungen I-
1 bis I-8 wurden mit den folgenden Ausbeuten erhalten.

- I-1 N-(2-Acryloyloxyethyl)-2'-acryloyloxyethylcarbamate (81,%),
- I-2 N-(2-Acryloyloxyethyl)-3'-acryloyloxypropylcarbamate (89,9%),
- 5 I-3 N-(2-Acryloyloxyethyl)-4'-acryloyloxybutylcarbamate (97,2%),
- I-4 1,2-Bis(N-2-acryloyloxyethyl-oxycarbonylamino)-ethan (66,4%),
- 10 I-5 1,3-Bis(N-2-acryloyloxyethyl-oxycarbonylamino)-propan (71,4%),
- I-6 1,6-Bis(N-2-acryloyloxyethyl-oxycarbonylamino)-hexan (95,1%),
- I-7 1,3-Bis(N-2-acryloyloxyethyl-oxycarbonylaminomethyl)-cyclohexan
15 (99,7%) und
- I-8 N,N-Bis(2-acryloyloxyethyl)-2'-acryloyloxyethylcarbamate (64,4%).

Die Verbindungen I-1 bis I-8 wurden mit Hilfe der Elementaranalyse, der
20 IR-Spektroskopie und der Kernresonanzspektroskopie charakterisiert. Die
Elementaranalysen entsprachen genau den theoretischen Berechnungen.
Die spektroskopischen Daten stimmten hervorragend mit den Strukturen
der Verbindungen I-1 bis I-8 überein. Die erhaltenen Ergebnisse
untermauerten, dass die Verbindungen I-1 bis I-8 in einer Reinheit > 99%
25 vorlagen. Sie waren hervorragend für die Herstellung von thermisch und
mit UV-Strahlung härtbaren Dual-Cure-Klarlacken geeignet.

Herstellbeispiel 9

- 30 **Die Herstellung eines hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylatharzes
(Bindemittel)**

Für die Herstellung des hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylatharzes wurden in einem für die Polymerisation geeigneten Stahlreaktor, ausgerüstet mit Rührer, Rückflusskühler und Ölheizung, 810 Gewichtsteile
5 Solventnaphtha ® vorgelegt und auf die Polymerisationstemperatur von 140 °C aufgeheizt. Anschließend wurde während 4,75 Stunden eine Mischung aus 148,2 Gewichtsteilen tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat und 111 Gewichtsteilen Solventnaphtha ® zudosiert. 15 Minuten nach Beginn des Zulaufs der Initiatormischung wurde während 4 Stunden eine
10 Mischung aus 185 Gewichtsteilen Styrol, 862 Gewichtsteilen Ethylhexylacrylat, 500 Gewichtsteilen Hydroxyethylmethacrylat, 278 Gewichtsteilen Hydroxybutylacrylat und 28 Gewichtsteilen Acrylsäure zudosiert. Nach Beendigung der Polymerisation wurde die Lösung mit weiterem Solventnaphtha ® auf einen Festkörpergehalte von 65 Gew.-%
15 eingestellt. Das Polyacrylatharz wies eine Hydroxylzahl von 175 mg KOH/g auf.

Beispiele 12 bis 14

20 Die Herstellung von Klarlacken und ihre Verwendung zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen

Es wurden drei Stammlacke durch Vermischen der in der Tabelle angegebenen Bestandteile und Homogenisieren der resultierenden
25 Mischungen hergestellt.

Tabelle: Die stoffliche Zusammensetzung der Klarlacke der Beispiele 12 bis 14

Bestandteil	Beispiele:		
	12	13	14
<hr/>			
5			
Polyacrylatharz gemäß Herstellbeispiel 9	35	35	35
Verbindung I-1 gemäß Beispiel 1	30	-	-
10 Verbindung I-5 gemäß Beispiel 2	-	30	-
Verbindung I-7 gemäß Beispiel 3	-	-	30
15 Irgacure ® 184 (handelsüblicher Photoinitiator der Firma Ciba Specialty Chemicals)	1	1	1
Lucirin ® TPO (handelsüblicher Photoinitiator der Firma BASF Aktiengesellschaft)	0,5 0,5	0,5	
20 Byk ® (handelsübliches Siliconadditiv der Firma Byk Chemie)	0,8 0,8	0,8	
25 Tinuvin ® 292 (handelsüblicher Radikalfänger der Firma Ciba Specialty Chemicals)	1	1	1
Tinuvin ® 400 (handelsüblicher UV-Absorber der Firma Ciba Specialty Chemicals)	1	1	1

Butylacetat

22,8 22,8

228

5

Außerdem wurde eine Härterlösung aus 64 Gewichtsteilen Isocyanatoacrylat Roskydal ® UA VPLS 2337 (Basis: Trimeres von Hexamethylendiisocyanat; Gehalt an Isocyanatgruppen: 12 Gew.-%), 16 Gewichtsteilen Isocyanatoacrylat Roskydal ® UA VP FWO 303-77 (Basis: 10 Trimeres von Isophorondiisocyanat, 70,5 %ig in Butylacetat, Viskosität: 1.500 mPas; Gehalt an Isocyanatgruppen: 6,7 Gew.-%;) und 11,5 Gewichtsteilen Desmodur ® N 3300 (Trimeres von Hexamethylendiisocyanat) (alle drei Produkte von der Firma Bayer AG) sowie 8 Gewichtsteilen Butylacetat hergestellt.

15

Die Stammlacke und der Härter wurden jeweils im Gewichtsverhältnis von 95 : 36,5 gemischt, wodurch die Dual-Cure-Klarlacke der Beispiele 12 bis 14 resultierten.

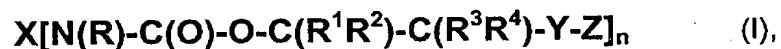
20 Zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen wurden Stahltafeln mit einer kathodisch abgeschiedenen und während 20 Minuten bei 170 °C eingebrannten Elektrotauchlackierung einer Trockenschichtdicke von 18 bis 22 µm beschichtet. Anschließend wurden die Stahltafeln mit einem handelsüblichen Zweikomponenten-Wasserfüller von BASF Coatings AG, 25 wie er üblicherweise für Kunststoffsubstrate verwendet wird, beschichtet. Die resultierenden Füllerschichten wurden während 30 Minuten bei 90 °C eingebrannt, so dass eine Trockenschichtdicke von 35 bis 40 µm resultierte. Hiernach wurde ein handelsüblicher schwarzer Wasserbasislack von BASF Coatings AG mit einer Schichtdicke von 12 bis 30 15 µm appliziert, wonach die resultierenden Wasserbasislackschichten während zehn Minuten bei 80 °C abgelüftet wurden. Anschließend wurden

die Dual-Cure-Klarlacke der Beispiele 12 bis 14 mit einer Schichtdicke von 40 bis 45 μm in einem Kreuzgang mit einer Fließbecherpistole pneumatisch appliziert. Die Härtung der Wasserbasislackschichten und der Klarlackschichten erfolgte während 5 Minuten bei Raumtemperatur, 5 während 10 Minuten bei 80 °C, gefolgt von einer Bestrahlung mit UV-Licht einer Dosis von 1.500 mJ/cm^2 , und abschließend während 20 Minuten bei 140 °C.

Die Mehrschichtlackierungen war sehr brillant und wiesen einen hohen 10 Glanz auf. Außerdem waren ihre Klarlackierungen frei von Oberflächenstörungen, von hoher Haftung auf den Basislackierungen, hart, flexibel kratzfest, witterungsbeständig, chemikalienbeständig, vergilbungsbeständig und beständig gegenüber Vogelkot.

Patentansprüche

1. Mit aktinischer Strahlung aktivierbare, mindestens eine Urethangruppe enthaltende Verbindungen der allgemeinen Formel I:



worin der Index und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

n ganze Zahl von 1 bis 5;

X mindestens n-bindiger, substituierter und unsubstituierter, organischer Rest;

R Wasserstoffatom oder einbindiger, substituierter und unsubstituierter, organischer Rest;

R¹, R²,
R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoffatom, Halogenatom und einbindiger, substituierter und unsubstituierter, organischer Rest, wobei mindestens zwei Reste cyclisch miteinander verknüpft sein können;

Y zweibindige, verknüpfende, mindestens ein Sauerstoffatom enthaltende, funktionelle Gruppe; und

Z organischer Rest, enthaltend mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe;

mit der Maßgabe, dass zumindest für $n = 1$ der Rest R und/oder der Rest X mit mindestens einem Substituenten der allgemeinen Formel II:



worin die Variablen Z und Y die vorstehend angegebene Bedeutung haben, substituiert ist oder sind.

10 2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass $n = 1$ oder 2.

3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung in den
15 Resten Z eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung (Doppelbindung) ist.

4. Verbindungen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die
20 Reste Z die allgemeine Formel III haben:



25 worin die Variablen R^1 , R^2 und R^3 die vorstehend angegebene Bedeutung haben und die Variable -B- für eine Einfachbindung zwischen dem Kohlenstoffatom der Doppelbindung und der zweibindigen, verknüpfenden, funktionellen Gruppe Y oder für einen zweibindigen, substituierten und unsubstituierten,
30 verknüpfenden, organischen Rest X steht.

5. Verbindungen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste Z Vinylreste sind.
6. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die zweibindigen, verknüpfenden, funktionellen Gruppen Y aus der Gruppe, bestehend aus Ether-, Carbonsäureester-, Carbonat-, Phosphorsäureester-, Phosphonsäureester-, Phosphitester- und Sulfonsäureestergruppen, ausgewählt werden.
7. Verbindungen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die zweibindigen, verknüpfenden, funktionellen Gruppen Y Carbonsäureestergruppen sind.
8. Verfahren zu Herstellung von mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man
- (1) mindestens eine mindestens eine Urethangruppe enthaltende Verbindung der allgemeinen Formel IV:



worin der Index n und die Variablen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die vorstehend angegebene Bedeutung haben und die Variable X^1 für einen n-bindigen und die Variable R^5 für einen einbindigen, hydroxylgruppenhaltigen und hydroxylgruppenfreien, substituierten, wobei Substituenten der allgemeinen Formel II ausgenommen sind, und unsubstituierten, organischen Rest stehen; mit der Maßgabe, dass zumindest für $n = 1$ der Rest X^1 und/oder der Rest R^5

mit mindestens eine Hydroxylgruppe enthält oder enthalten;
mit

(2) mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel V:

5



10

worin die Variable Z die vorstehend angegebene Bedeutung hat und die Variable Y^1 für eine reaktive funktionelle Gruppe steht, die mit der Hydroxylgruppe oder den Hydroxylgruppen der Verbindung allgemeinen Formel IV mindestens eine Gruppe Y bildet;

15

im Äquivalentverhältnis $Y^1 : OH \geq 1,0$ umgesetzt.

20

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die reaktive funktionelle Gruppe Y^1 aus der Gruppe, bestehend aus Halogenatomen, Carbonsäure-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Phosphonsäure- und Phosphorigsäuregruppen; Carbonsäurehalogenid-, Sulfonsäurehalogenid-, Phosphorsäurehalogenid-, Phosphonsäurehalogenid-, und Phosphorigsäurehalogenidgruppen; Carbonsäureanhydrid-, Sulfonsäureanhydrid-, Phosphorsäureanhydrid-, Phosphonsäureanhydrid- und Phosphorigsäureanhydridgruppen; Carbonsäureester-, Sulfonsäureester-, Phosphorsäureester-, Phosphonsäureester- und Phosphorigsäureestergruppen; sowie Epoxid-, N-Methylol- und N-Methylolethergruppen, ausgewählt wird.

25

30

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der allgemeinen Formel IV durch Umsetzung

- (1) mindestens eines 1,3-Dioxolan-2-ons der allgemeinen Formel VI:

5

(IV),

worin die Variablen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die vorstehend angegebene Bedeutung haben; mit

10

- (2) mindestens einer mindestens eine primäre und/oder sekundäre Aminogruppe enthaltenden Verbindung der allgemeinen Formel VII:

15



worin der Index und die Variablen X^1 und R^5 die vorstehend angegebene Bedeutung haben,

20

im Äquivalentverhältnis Aminogruppe : Carbonatgruppe = 0,8 bis 1,2.

25

11. Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 und der nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 8 bis 10 hergestellten Verbindungen der allgemeinen Formel I als mit aktinischer Strahlung härtbare Massen oder zur Herstellung von mit aktinischer Strahlung oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Massen.

30

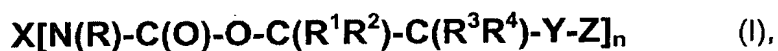
12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die härtbaren Massen als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder

Dichtungsmassen für die Herstellung von Beschichtungen, Lackierungen, Klebschichten und Dichtungen sowie für die Herstellung von Formteilen und freitragenden Folien verwendet werden.

Zusammenfassung

Mit aktinischer Strahlung aktivierbare, mindestens eine Urethangruppe enthaltende Verbindungen der allgemeinen Formel I:

5



worin der Index und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

10 n ganze Zahl von 1 bis 5;

X mindestens n -bindiger, substituierter und unsubstituierter, organischer Rest;

15 R Wasserstoffatom oder einbindiger, substituierter und unsubstituierter, organischer Rest;

$R^1, R^2,$
 R^3 und R^4 unabhängig voneinander Wasserstoffatom, Halogenatom
20 und einbindiger, substituierter und unsubstituierter, organischer Rest, wobei mindestens zwei Reste cyclisch miteinander verknüpft sein können;

Y zweibindige, verknüpfende, mindestens ein Sauerstoffatom
25 enthaltende, funktionelle Gruppe; und

Z organischer Rest, enthaltend mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe;

30 mit der Maßgabe, dass zumindest für $n = 1$ der Rest R und/oder der Rest X mit mindestens einem Substituenten der allgemeinen Formel II:

Z-Y- (II),

worin die Variablen Z und Y die vorstehend angegebene Bedeutung
5 haben, substituiert ist oder sind;

Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESEN

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts PAT 01092PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 03/11895	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 27/10/2003	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 15/11/2002
Anmelder BASF COATINGS AG		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 04 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08G18/81 C09D175/16 C08G71/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C08G C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 35 36 246 A (POLYCHEMIE GMBH) 16. April 1987 (1987-04-16) Seite 2, Zeile 28 -Seite 3, Zeile 66 Beispiele 1A,1B	1-7,11, 12
X	US 4 849 321 A (HUNG PAUL ET AL) 18. Juli 1989 (1989-07-18) Beispiele 4,6	1-7,11, 12
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198819 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1988-131154 XP002268948 & RO 93 572 A (INTR MED COLORANTI SINTOFARM), 31. Dezember 1987 (1987-12-31) Zusammenfassung	1-12
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Februar 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18/02/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH GEGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	EP 0 928 800 A (BAYER AG) 14. Juli 1999 (1999-07-14) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1,2 ---	1-7, 11, 12
A	DE 41 01 158 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 16. Juli 1992 (1992-07-16) Beispiel 80 -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT 03/11895

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3536246 A	16-04-1987	DE 3536246 A1	16-04-1987
US 4849321 A	18-07-1989	US 4753860 A	28-06-1988
		US 4761363 A	02-08-1988
		AT 58904 T	15-12-1990
		AU 597257 B2	31-05-1990
		AU 5905786 A	04-12-1986
		CA 1255692 A1	13-06-1989
		DE 3676054 D1	17-01-1991
		EP 0222878 A1	27-05-1987
		PH 23679 A	27-09-1989
		WO 8606730 A1	20-11-1986
RO 93572 A	31-12-1987	RO 93572 A2	31-12-1987
EP 0928800 A	14-07-1999	DE 19800528 A1	15-07-1999
		CA 2258813 A1	09-07-1999
		EP 0928800 A1	14-07-1999
		JP 11263939 A	28-09-1999
DE 4101158 A	16-07-1992	DE 4101158 A1	16-07-1992
		DE 69124979 D1	10-04-1997
		DE 69124979 T2	25-09-1997
		EP 0495269 A2	22-07-1992
		WO 9212192 A2	23-07-1992
		JP 6503117 T	07-04-1994
		US 5292833 A	08-03-1994

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.